

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 105 494
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83109804.1

(51) Int. Cl.²: **C 07 D 263/58**
C 07 D 277/68

(22) Anmeldetag: 30.09.83

(34) Priorität: 04.10.82 DE 3238730

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.04.84 Patentblatt 84/16

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

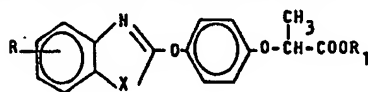
(72) Erfinder: Zeiss, Hans-Joachim, Dr.
Ziegenhainer Weg 12
D-3578 Schwalmstadt(DE)

(72) Erfinder: Mildnerberger, Hilmar, Dr.
Fasanenstrasse 24
D-6233 Kalkheim (Taunus)(DE)

(72) Erfinder: Handt, Reinhard, Dr.
Breckenheimer Strasse 45
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

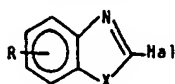
(54) Verfahren zur Herstellung von Benzoxazolyl- und Benzthiazolyl-oxyphenoxypropionsäurederivaten.

(57) Herstellung von Verbindungen der Formel

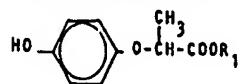


worin

X: Sauerstoff oder Schwefel, R: Halogen oder CF₃ und
COOR₁ eine Estergruppe bedeuten, durch Umsetzung von
Verbindungen der Formel



mit Verbindungen der Formel

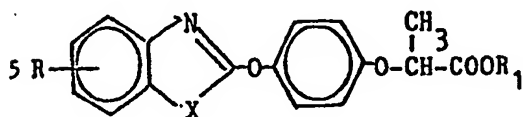


in Gegenwart von quartären Ammonium- oder Phospho-
niumbasen oder von Kronenäthern als Katalysatoren.

EP 0 105 494 A2

Verfahren zur Herstellung von Benzoxazolyl- und Benzthia-
zolyloxyphenoxypropionsäurederivaten

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur
Herstellung von Verbindungen der Formel I



worin

10 X: Sauerstoff oder Schwefel

R: Halogen oder CF_3 und

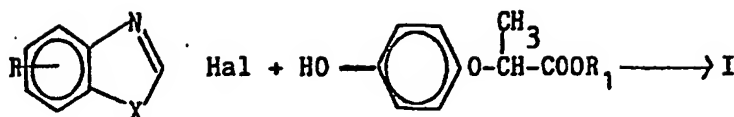
R_1 : (C_1-C_{12}) Alkyl, das durch ein- oder zwei Halogenatome oder eine (C_1-C_6) Alkoxy-, (C_1-C_6) Alkylthio-, (C_1-C_6) Alkoxy- (C_2-C_4) -alkoxy, Halogen- $(C_1$ oder $C_2)$ alkoxy- oder Methoxyethoxyeth-

15 oxygruppe substituiert sein kann; (C_3-C_6) Alkenyl, (C_3-C_6) Alkynyl, $(C_5$ oder $C_6)$ Cycloalkyl, (C_1-C_4) Alkoxy-carbonyl- $(C_1$ oder $C_2)$ alkyl oder die Gruppe $-N=C/(C_1-C_4)$ -Alkyl/ $_2$ bedeuten.

20 Verbindungen der Formel (I) sind z.B. aus US-PS 4 130 413, GB-OS 20 46 753 und EP 2 800 bekannt; sie zeichnen sich durch selektive Herbizidwirkung gegen Ungräser aus. Bezüglich der einzelnen Bedeutungen von R_1 wird insbesondere auf die darin beschriebenen Verbindungen verwiesen. Bevorzugt sind vor

25 allem die (C_1-C_{12}) -Alkylreste. Unter Halogen wird bevorzugt Fluor, Chlor und Brom verstanden.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt gemäß dem genannten
30 Stand der Technik durch Umsetzung von 2-Halogenbenzazolen der Formel II mit substituierten Phenolen der Formel III in Gegenwart von Säurebindern:



5

II

III

Zur Umsetzung verwendet man inerte aprotische Lösungsmittel wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol), Säurenitrile (Acetonitril), Ketone (Aceton) oder Säureamide (DMF, DMSO). Aus dem einen oder anderen Grund weisen diese Lösungsmittel jedoch Nachteile auf. DMF, DMSO und Acetonitril, die an sich zu hohen Ausbeuten führen, sind ziemlich teuer und wegen ihrer relativ niedrigen MAK-Werte aus gewebehygienischer Sicht nicht ganz unbedenklich. Ketone bringen wegen ihrer niedrigen Siedepunkte keine optimalen Ausbeuten. Unpolare Lösungsmittel wie Toluol und Xylol wiederum führen trotz extrem langer Reaktionszeiten zu Produkten mit ungenügender Reinheit in ebenfalls unbefriedigenden Ausbeuten.

20

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, ein Verfahren zu finden, bei dem die zuvor beschriebenen Nachteile vermieden werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verbindungen II und III in unpolaren Lösungsmitteln in hohen Ausbeuten zu den Verbindungen I umgesetzt werden können, wenn in Gegenwart eines Katalysators gearbeitet wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I durch Umsetzung von Verbindungen der Formel II mit Verbindungen der Formel III in Gegenwart eines inerten unpolaren Lösungsmittels und eines säurebindenden Mittels, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators aus der Gruppe der quartären Ammonium- und Phosphoniumbasen, der Polyalkylenglycole oder deren Niederalkylether durchgeführt wird.

- Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,05 bis 1,0 mol %, bevorzugt 0,1 bis 0,5 mol %, bezogen auf die Komponente II angewendet. Die quartären Ammonium- und Phosphoniumbasen enthalten als organische Reste Alkyl, Benzyl oder Phenylgruppen und liegen üblicherweise als Halogenide vor. Als Beispiele seien genannt:
- Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumjodid, Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetraoctylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumbromid, Triphenylbutylphosphoniumbromid, Trilaurylmethylphosphoniumjodid, Tributylmethylphosphoniumjodid und Tributylhexadecylphosphoniumbromid. Daneben eignen sich cyclische Polyethylenglycole (Kronenether) und langkettige Polypropylen- und besonders Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von ca. 400 - ca. 6 000 sowie deren Mono- und Diniederalkylether. Verbindungen dieser Art sind in der organischen Chemie allgemein unter der Bezeichnung "Phasentransferkatalysatoren" bekannt, da sie Reaktionen im Zweiphasensystem Wasser/org. Lösungsmittel beschleunigen.
- Vorzugsweise werden wegen der besseren Phasentrennung bei der wäßrigen Aufbereitung langkettige oder cyclische Polyalkylenglykole mit Molekulargewichten zwischen ca. 1 000 und ca. 3.000 eingesetzt.
- Als Lösungsmittel verwendet man bei Raumtemperatur flüssige aromatische Kohlenwasserstoffe, die auch halogenhaltig sein können, wie z.B. Toluol, Xylol, Cumol, Mesitylen, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol.
- Als säurebindende Mittel kommen allgemein organische und anorganische Basen, bevorzugt jedoch Alkalicarbonate und -hydrogencarbonate, wie z.B. die des Kaliums und Natriums in Frage. Zur Vermeidung von Hydrolyse- bzw. Verseifungsreaktionen, die Ausbeuteminderung zur Folge haben, muß bei Verwendung der letzteren das Reaktionswasser entfernt werden. Es ist außerdem zu beachten, daß bei Temperaturen oberhalb

von ca. 90°C durch thermische Instabilität aus den eingesetzten bzw. durch Neutralisation aus den Alkalicarbonaten gebildeten Hydrogencarbonaten Wasser entsteht. Das Wasser kann entweder azeotrop bei Normaldruck oder unter reduziertem Druck sowie mit Hilfe eines Inertgasstromes abdestilliert werden.

In diesem Zusammenhang sei auf Synthesis 1980, 921 verwiesen, wo die Umsetzung von 2-Chlor-pyridinen und 2-Chlor-chinolinen mit Phenolen im System Wasser/Toluol bzw. Benzol unter Zusatz von Phasentransferkatalysatoren beschrieben wird. Bei den erfindungsgemäßen Verfahren wirken die verwendeten Katalysatoren infolge Fehlens einer zweiten Flüssigphase nicht als Phasentransferkatalysatoren, sondern als Lösungsvermittler. Es war überraschend, daß die Katalysatoren auch in einem System flüssig-fest hervorragend wirksam sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Temperaturbereich von 30°C bis 250°C, bevorzugt zwischen 50 und 180°C bzw. dem Siedepunkt des Lösungsmittels durchgeführt. Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner ist nicht kritisch; das Verfahren wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man das 2-Halogenbenzazol und die Base zusammen mit dem Katalysator im gewählten Lösungsmittel vorlegt und unter Reaktionsbedingungen die Komponente III zutropfen läßt. Der üblicherweise verwendete geringe Überschuß der Komponente III läßt sich leicht dadurch entfernen, daß nach erfolgter Umsetzung der Ansatz abgekühlt und mit verdünnter Alkalilauge behandelt wird. Nach Neutralisieren und Abdestillieren des Lösungsmittels, welches erneut verwendet werden kann, hinterbleiben die Verfahrenserzeugnisse in fast quantitativen Ausbeuten mit Reinheiten von ca. 95 % (gaschromatographisch bestimmt).

Im Falle des Benzoxazols kann man bei Temperaturen 90° auch ohne Katalysator ausgezeichnete Ausbeuten erzielen, sofern das durch thermische Abspaltung aus dem säurebindenden Mittel gebildete Wasser sogleich in der oben angegebenen Weise abgeführt wird.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das Verfahren näher erläutern, ohne daß dadurch eine Einschränkung beabsichtigt ist.

Beispiel 1

Ethyl-2-[4-(6-chlor-2-benzthiazolyloxy)-phenoxy]-
-propanoat

5

- a) 105,0 g (0,5 mol) Ethyl-2-(4-hydroxyphenoxy)-propanoat, 102,0 g (0,5 mol) 2,6-Dichlorbenzthiazol, 70,5 g (0,51 mol) Kaliumcarbonat und 0,22 g (0,6 mmol) Tetra-n-butylphosphoniumbromid werden in 300 ml Xylol zusammengegeben und unter Stickstoffatmosphäre am Wasserabscheider 6,5 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Umsetzung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Salzanteil wird abfiltriert, das Filtrat wird mit 200 ml Wasser gewaschen, die organische Phase wird eingengt.

20

Es werden 183,0 g (96,8 % der Theorie) Ethyl-2-[4-(6-chlor-2-benzthiazolyloxy)-phenoxy]-propanoat vom Fp. 53,0 - 54,0°C erhalten. Die Reinheit beträgt ≥ 97 %.

- b) 204 g (1 mol) 2,6-Dichlorbenzthiazol, 99,4 g (0,72 mol) Kaliumcarbonat und 6 g (0,003 mol) Polyethylenglykol (MG 2000) werden in 600 ml Xylol vorgelegt und unter starkem Rühren auf 135 - 140°C erwärmt. Innerhalb einer Stunde werden 220,5 (1,05 mol) Ethyl-2-(4-hydroxyphenoxy)-propanoat unter Rückfluß und azeotropem Abdestillieren von Wasser zutropfen gelassen.

- 30 Unter weiterem Wasserauskreisen wird nach der Zugabe 7 h bei 140°C nachgerührt. Der Ansatz wird abgekühlt,

- einmal mit 400 ml und einmal mit 250 ml 5 %iger Natronlauge gewaschen. Nach Neutralwaschen mit verdünnter Natriumdihydrogenphosphatlösung wird Xylol abdestilliert. Als Rückstand verbleiben 363,6 g (96,2 % der Theorie)
- 5 Ethyl-2-/ 4-(6-chlor-2-benzthiazolyloxy)-phenoxy /-propanoat vom Fp 53,4 - 54,5°C; die Reinheit nach GC beträgt 97,5 %.
- c) 255,0 g (1,25 mol) 2,6-Dichlorbenzthiazol, 124,4 g
- 10 (0,9 mol) Kaliumcarbonat, 7,5 g (0,004 mol) Polyethylen-glykol (MG 2000) und 750 ml Mesitylen werden unter starkem Rühren auf ca. 160°C erwärmt. Innerhalb einer Stunde werden 275,4 g (1,31 mol) Ethyl-2-(4-hydroxy-
- 15 phenoxy)-propanoat unter starkem Rückfluß tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 3,5 h unter Rückfluß weitergerührt, wobei sich bildendes Wasser ständig azeotrop abdestilliert wird. Der Ansatz wird abgekühlt, einmal mit 300 ml, einmal mit 200 ml 5 %iger Natronlauge und anschließend mit Phosphatpuffer (pH 4)
- 20 gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt, das Xylol abdestilliert. Es verbleiben 198,5 g (93,9 % der Theorie) an Ethyl-2-/ 4-(6-chlor-2-benzthiazolyloxy)-phenoxy /-propanoat. Die Reinheit beträgt 94,3 %.
- 25
- d) 102,0 g (0,5 mol) 2,6-Dichlorbenzthiazol und 100,1 g
- (1 mol) Kaliumhydrogencarbonat werden in 200 ml Xylol auf Rückflußtemperatur erwärmt. Innerhalb einer Stunde wird unter Aufrechterhaltung eines kräftigen Rückflusses
- 30 eine Lösung von 110,25 (0,525 mol) Ethyl-2-/ 4-hydroxy-

phenoxy *l*-propanoat und 3 g (0,0015 mol) Polyethylen-
glykol (MG 2000) in 100 ml Xylol zugetropft. Nach been-
deter Zugabe wird noch 6,5 h unter Rückfluß weitergerührt,
wobei sich bildendes Wasser ständig azeotrop abdestilliert
5 wird. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, einmal mit
100 ml 5 %iger Natronlauge und zweimal mit je 100 ml
Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Xylols ver-
bleiben 182,0 g (96,3 % der Theorie) Ethyl-2-*l*-4-(6-chlor-
2-benzthiazolyloxy)-phenoxy *l*-propanoat. Die Reinheit
10 beträgt 93,6 %.

Beispiel 2

Ethyl-2-*l*-4-(6-chlor-benzoxazolyloxy)-phenoxy *l*-propanoat.

15 a) 105,0 g (0,5 mol) Ethyl-2-(4-hydroxyphenoxy)-propanoat,
94,0 g (0,5 mol) 2,6-Dichlorbenzoxazol, 70,5 g (0,51 mol)
Kaliumcarbonat und 0,56 g (0,0025 mol) Triethylbenzylammo-
niumchlorid werden in 300 ml Xylol zusammengegeben und unter
20 Stickstoffatmosphäre am Wasserabschneider 2 h auf 110°C
erhitzt. Der Fortgang der Reaktion wird dünnschichtchromato-
graphisch verfolgt. Nach beendeter Umsetzung wird auf Raum-
temperatur abgekühlt. Der Salzanteil wird abgesaugt, das
Filtrat mit 200 ml Wasser gewaschen und die organische Phase
25 abgetrennt und eingeengt. Lösungsmittelreste werden im Hoch-
vakuum entfernt.

Es werden 175,3 g (97,3 % der Theorie) Ethyl-2-*l*-4-(6-chlor-
2-benzoxazolyloxy)-phenoxy- *l*-propanoat vom Fp. 81,5 - 83,0°C
30 erhalten. Die Reinheit beträgt $\geq 97,5$ %.

In analoger Weise, jedoch unter Verwendung von D(+)-Ethyl-
2-(4-hydroxyphenoxy)-propanoat erhält man in gleicher Aus-
beute das D(+)-Ethyl-2-*l*-4-(6-chlor-2-benzoxazolyloxy)-
35 phenoxy *l*-propanoat; $[\alpha]_D^{24,5}$: 33,4° (c = 36,2, CHCl₃).

- b) 188 g (1 mol) 2,6-Dichlorbenzoxazol und 99,4 g (0,72 mol) Kaliumcarbonat werden in 600 ml Xylol auf 110°C erwärmt. Es wird ein leichtes Vakuum angelegt und innerhalb von 1/2 h werden 216,3 g (1,03 mol) Ethyl-2-(4-hydroxy-phenoxy)-propanoat zugetropft. Während und nach der Zugabe wird das gebildete Wasser abdestilliert. Nach beendeter Reaktion (Dauer ca. 2 - 3 h) wird abgekühlt; mit 350 ml Wasser und zweimal mit je 200 ml 5 %iger Natronlauge gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben als Rückstand 356,4 g (98,5 % der Theorie) an Ethyl-2-[4-(6-chlor-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]-propanoat vom Fp. 82 - 84°C. Die Reinheit beträgt ≥ 98 %.
- c) 188 g (1 mol) 2,6-Dichlorbenzoxazol, 151,8 g (1,1 mol) Kaliumcarbonat und 6 g (0,003 mol) Polyethylenglykol 2 000 werden in 650 ml Toluol vorgelegt und auf 85°C erwärmt. Innerhalb von ca. 1 h werden 216,3 g (1,03 mol) Ethyl-2-(4-hydroxyphenoxy)-propanoat zugetropft. Nach Zugabe wird 6 h bei 85 - 88°C nachgerührt, abgekühlt, einmal mit 400 ml und einmal mit 250 ml 5 %iger Natronlauge nachgerührt. Nach dem Abdestillieren des Toluols verbleiben als Rückstand 352 g (97,3 % der Theorie) an Ethyl-2-[4-(6-chlor-2-benzoxazolyl-oxy)-phenoxy]-propanoat vom Fp. 82-84°C. Die Reinheit beträgt ≥ 98 %.
- d) 47,5 g (0,25 mol) 2,6-Dichlorbenzoxazol und 50,0 g (0,50 mol) Kaliumhydrogencarbonat werden in 100 ml Xylol vorgelegt und auf Rückflußtemperatur erwärmt. Innerhalb von einer Stunde wird unter Aufrechterhaltung eines kräftigen Rückflusses eine Lösung von 54,1 g (0,257 mol) Ethyl-2-(4-hydroxy phenoxy)-propanoat und 1,5 g (0,0008 mol) Polyethylenglykol 2 000 in 50 ml Xylol zugetropft. Die Reaktion ist nach 3,5 h beendet, das während der Reaktion entstehende Wasser wird kontinuierlich abdestilliert. Die Reaktionsmischung wird abgekühlt, zweimal mit 75 ml 5 %iger Natronlauge

und einmal mit 75 ml Phosphatpuffer (pH 4) gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Xylols verbleiben 87,0 g (96,3 % der Theorie) Ethyl-2-[4-(6-chlor-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]-propanoat von Fp. 81,5 - 83°C.

5

Die Reinheit beträgt 96,4 %.

Analog Beispiel 1a bzw. 2a erhält man:

10	Beisp. Nr.	analog Beisp.	Katalysator	Ausbeute [%]	Reinheit [%] (lt. GC)
	3	1 a	Ethyl-trioctylphosphoniumbromid	97,4	95,9
15	4	1 a	Trilaurylmethylphosphoniumbromid	93,7	96,3
	5	1 a	Tetraoctylphosphoniumchlorid	96,0	96,9
	6	1 a	Polyethylenglykol (MG 1500)	94,2	96,9
20	7	1 a	Polyethylenglykol (MG 3000)	95,9	96,8
	8	1 a	Polypropylenglykol (MG 2000)	94,9	94,9
	9	1 a	Polyethylenglykolmonomethylether (MG 1900)	96,1	97,6
25	10	1 a	Polyethylenglykoldimethylether (MG 400)	96,2	98,2
	11	2 a	Tetrabutylammoniumbromid	99,2	97,2
30	12	2 a	Tetrabutylammoniumjodid	94	97,7
	13	2 a	Tributylhexadecylphosphoniumbromid	95,3	96,2

35 MG= durchschnittliches Molekulargewicht

Beisp.	analog	Katalysator	Ausbeute [%]	Reinheit [%]
Nr.	Beisp.			(lt. GC)
5	14	2 a Polyethylenglykol (MG 1 500)	97,2	96,8
	15	2 a Polyethylenglykol (MG 3 000)	96,6	97,4
	16	2 a Polyethylenglykol (MG 2 000)	98,1	97,6
10	17	2 a Polyethylenglykol- monomethylether (MG 1 900)	83,7	96,8
	18	2 a Polyethylenglykol- dimethylether (MG 400)	93,3	96,7
15	19	2 a Polyethylenglykol (MG 400)	97,7	97,8

VERGLEICHBSBEISPIELE

- 20 A) Ohne Katalysator, ohne Abdestillieren des bei der Reaktion sich bildenden Wassers (analog DE-OS 26 40 730).

115 g (0,55 mol) Ethyl-2-(4-hydroxyphenoxy)-propanoat,
 102 g (0,5 mol) 2,6-Dichlorbenzthiazol und 70,4 g (0,51
 25 mol) Kaliumcarbonat werden in 300 ml Xylol 30 h unter
 gutem Rühren am Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wird
 abgekühlt, vom Salz befreit, zweimal mit je 250 ml
 5 %iger Natronlauge und anschließend mit Wasser neutral
 gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Xylols verbleiben

65,8 g eines braunen Öls, welches gaschromatographisch zu 91,1 % aus Ethyl-2-[4-(6-chlor-2-benzthiazolyloxy)-phenoxy]-propanoat besteht, daneben sind noch 3,1 % unumgesetztes 2,6-Dichlorbenthiazol enthalten. Dies entspricht einer Ausbeute von nur 31,7 %.

B) ohne Katalysator, jedoch mit Abdestillieren des bei der Reaktion sich bildenden Wassers.

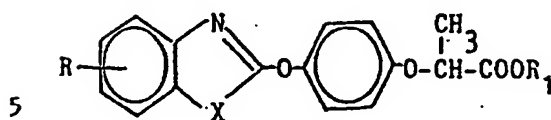
- 10 105,0 g (0,5 mol) Ethyl-2-(4-hydroxyphenoxy)-propanoat, 102,0 g (0,5 mol) 2,6-Dichlorbenzthiazol und 70,5 g (0,51 mol) Kaliumcarbonat werden in 300 ml Xylol zusammengegeben und unter Stickstoffatmosphäre am Wasserabscheider 19 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, der Salzanteil abfiltriert, das Filtrat mit 200 ml Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt und eingeengt. Lösungsmittelreste werden im Hochvakuum entfernt.
- 15
- 20 Es werden 162,3 g eines braunen Öls erhalten, daß laut gaschromatographischer Analyse zu 93,6 % aus Ethyl-2-[4-(6-chlor-2-benthiazolyloxy)-phenoxy]-propanoat und zu 6,4 % aus nichtumgesetztem 2,6-Di-chlorbenthiazol besteht. Dies entspricht einer exakten Ausbeute von 80 %.

25

- C) In analoger Weise wie in Beispiel 2 b werden unter Verwendung derselben Ausgangsmaterialien, jedoch ohne Abdestillieren von Wasser nach einer Reaktionszeit von ca. 3,5 - 4 h 319,4 g (88,5 % der Theorie) Ethyl-2-[4-(6-chlor-2-benzoxazolyloxy)-phenoxy]-propanoat vom Fp. 77 - 80,5°C erhalten. Die Reinheit beträgt 93,3 %
- 30

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I,

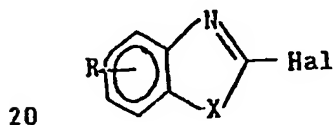


worin

X: Sauerstoff oder Schwefel

R: Halogen oder CF_3 und

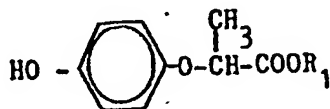
- 10 R_1 : $(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ Alkyl, das durch ein- oder zwei Halogenatome oder eine $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ Alkoxy-, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ Alkylthio-, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ Alkoxy- $(\text{C}_2\text{-C}_4)$ -alkoxy, Halogen- $(\text{C}_1$ oder $\text{C}_2)$ alkoxy- oder Methoxyethoxyethoxygruppe substituiert sein kann; $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ Alkenyl, $(\text{C}_3\text{-C}_6)$ Alkynyl, $(\text{C}_5$ oder $\text{C}_6)$ Cycloalkyl, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ Alkoxycarbonyl-
- 15 $(\text{C}_1$ oder $\text{C}_2)$ alkyl oder die Gruppe $-\text{N}=\text{C}/(\text{C}_1\text{-C}_4)\text{-Alkyl}/_2$ bedeuten, durch Umsetzung von Verbindungen der Formel II



II

mit Verbindungen der Formel III,

25



III

30

in Gegenwart von inerten unpolaren Lösungsmitteln und säurebindenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Anwesenheit eines Katalysators aus der Gruppe der quartären Ammonium- und Phosphoniumbasen, der Polyalkylenglycole

35 oder deren Niederalkylether durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator ein quartäres Ammonium- oder Phosphoniumhalogenid verwendet.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Polyethylene- oder Polypropylenglycole oder deren Niederalkylether vom Molekulargewicht 400 - 6000 verwendet.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Polyethylene- oder Polypropylenglycole oder deren Niederalkylether vom Molekulargewicht 1000 - 3000 verwendet.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatormenge 0,05 - 1 mol % bezogen auf die Komponente II beträgt.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatormenge 0,1 - 0,5 mol %, bezogen auf die Komponente II beträgt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Abwesenheit von Wasser durchgeführt wird.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß thermische Abspaltung aus dem säurebindenden Mittel gebildete Wasser während der Reaktion azeotrop oder unter vermindertem Druck oder mit Hilfe eines Inertgasstromes abdestilliert wird.